

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-205041

(43)Date of publication of application : 05.08.1997

(51)Int.CI.

H01G 9/038

(21)Application number : 08-011955

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 26.01.1996

(72)Inventor : NISHIDA KAZUFUMI
NONAKA SEIJI
NOMOTO SUSUMU
IKEDA MASAKI
YOSHIDA AKIHIKO

(54) ELECTRIC DOUBLE LAYERED CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electric double layer capacitor having high breakdown voltage.

SOLUTION: In an electric double layered capacitor comprising a polarization electrode and an electrolyte, sulfone shown by a formula R-SO₂-R' (R and R' represent an alkyl group, respectively) or 2-methylsulfolane is employed as the solvent of electrolyte. Alternatively, a mixed solvent containing propylene carbonate, butylene carbonate is employed as the solvent and a tetraalkyl ammonium salt, e.g. hexafluorophosphate or fluoroboric acid, is employed as the electrolyte.

R-SO₂-R'

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(01) 日本国特許庁 (JP)

(02) 公開特許公報 (A)

(03) 特許庁公報番号

特開平9-205041

登録公開日 平成9年8月5日

(51) Inv.Cl.
H 01 G 9/00

威別 1,171 特許登録番号

P I

H 01 G 9/00

特許登録番号

3 010

審査請求 大付式 拡承願の登録 (01) (全 1 頁)

(01) 出願番号 特願平8-11203

(01) 代理人

株式会社トヨタ自動車技術研究所

(22) 出願日 平成8年(1996)1月26日

人取扱部門: 企画部(1003室)

(72) 代表者 岩田 伸也

大阪府守口市大字守口1000番地 トヨタ自動

車技術研究所内

(72) 申請者 伊藤 伸也

大阪府守口市大字守口1000番地 トヨタ自動

車技術研究所内

(72) 受取者 伊藤 伸也

大阪府守口市大字守口1000番地 トヨタ自動

車技術研究所内

(74) 代理人 分野士 泰昌 連絡 (外 1 頁)

最終訂正提出

(04) 要約の名称: 耐電圧高キヤバンク

④【要約】

【課題】 耐電圧の高い電気二重層キヤバンクを提供することを目的とする。

【解決手段】 分極性電極と電解液とから構成される電気二重層キヤバンクにおいて、電解液の溶媒中に、以下の式で表されるスルホン(式中RおよびR'はアルキル基である。)または2-メチルスルホランを用いる。また、前記溶媒には、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどを含む混合溶媒を、電解質には、六フッ化リン酸、ホウフッ酸などのテトラアルキルアンモニウム塩などを用いる。

【化1】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分極性電極と電解液を具備し、前記電解液の溶媒が以下の式(1)で表されるスルホンを主体とする電気二重層キャパシタ。

【化1】

(式中、RおよびR'はアルキル基である。)

【請求項2】 前記RおよびR'の少なくとも一方がエチル基である請求項1記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項3】 前記スルホンが、エチルイソペンチルスルホン、エチル-sec-ブチルスルホン、エチルイソブチルスルホンおよびエチルイソプロピルスルホンよりなる群から選ばれる請求項1または2記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項4】 分極性電極と電解液を具備し、前記電解液の溶媒が2-メチルスルホランを主体とする電気二重層キャパシタ。

【請求項5】 前記溶媒が、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ヤーブチロラクトン、1, 3-ジオキソラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、ジメチルホルムアミド、1, 2-ジメトキシエタンおよびスルホランよりなる群から選択される少なくとも一種を含む混合溶媒である請求項1または4記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項6】 電解質が、六フッ化リン酸、ホウフッ酸およびトリフルオロメタンスルホン酸よりなる群から選択される酸のテトラアルキルアンモニウム塩、テトラアルキルホスホニウム塩またはN, N-メチルエチルピロリジニウム塩である請求項1または4記載の電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、大容量の電気を瞬時に充放電できる電気二重層キャパシタに関するもので、特にその電解液の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電気二重層キャパシタの電解液は、水溶液系と非水系の2つの系に分類される。前者は硫酸あるいは水溶化カリウムの水溶液系電解液である。後者はブロピレンカーボネートやアーブチロラクトン等の有機溶媒にテトラエチルアンモニウムのホウフッ化塩や六フッ化リン酸塩を溶質として溶解した非水系電解液である。この非水系電解液は、水溶液系のものと比較して単セル当たり2倍以上の耐電圧が得られるので、小型、軽量化が可能である。

【0003】 代表的な非水系の電解液組成としては、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートのブロピレンカーボネート溶液が挙げられる。この電解液を使用した場合、系全体として2. 5Vの通電電圧印加が可能である。しかし、2. 5Vを越える高電圧で使用する

と、内蔵直列抵抗の増加あるいは静電容量の減少が短時間で発生する。従って、そのような高電圧で使用するためには、単セルを積層して使用しなければならない。この場合、容量値は、同じ容量なら直列に接続する個数に反比例して小さくなるため、高耐圧、大容量のキャパシタを得るためにには、寸法の大きなものになってしまふ。

【0004】 また、ボタン型電池代替の用途として、単セルで3Vの耐圧を有するキャパシタも要求されているように、キャパシタの耐圧向上は急務である。また、セルに蓄積されるエネルギーは $1/2 CV^2$ ジュールで算出される。ここで、Cはキャパシタのセル当たりの容量(ファラッド)、Vはセルの印加可能電圧(ボルト)である。セル電圧Vは、その値の二乗がエネルギーに反映される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来の電気二重層キャパシタに用いられていた非水系電解液の溶媒ヤーブチロラクトンやブロピレンカーボネートは、2. 5Vを越える高電圧の運転時にによってガス発生あるいは分極性電極上への反応生成物の付着が発生していた。これが原因となって、著しい内蔵抵抗の増加あるいは容量の減少を招くという欠点を有していた。本発明は、以上に鑑み、非水系電解液の溶媒に分解電圧の高い溶媒を用いることにより、耐電圧を優れた電気二重層キャパシタを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、分極性電極と電解液との界面で形成される電気二重層を利用して電気二重層キャパシタにおいて、以下の式(1)で表されるスルホン、または2-メチルスルホランを溶媒の主体とする電解液を用いるものである。

【0007】

【化2】

【0008】 (式中、RおよびR'はアルキル基である。)

電解液の溶媒に用いる上記のスルホンおよび2-メチルスルホランは、ヘテロ原子である硫黄が最高原子価である6価で存在するため、いずれも電気化学的に安定で、これにより分解電圧の向上を図ることができる。

【0009】

【発明の実施の形態】上記の式(1)で表されるスルホンとしては、RおよびR'の少なくとも一方がエチル基であるスルホンが好ましい。具体的には、式(2)で表されるエチルイソペンチルスルホン、式(3)で表されるエチル-sec-ブチルスルホン、式(4)で表されるエチルイソブチルスルホンおよび式(5)で表されるエチルイソプロピルスルホンがある。

【0010】

【化3】

$$\begin{array}{ll} \text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 & (1) \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{H}_2 & (2) \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 & (3) \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{H}_2 & (4) \end{array}$$

【0011】電解液の溶媒は、上記のスルホンおよび2-メチルスルホランに、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、マーブチロラクトン、1, 3-ジオキソラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチニトリル、ジメチルホルムアミド、1, 2-ジメトキシエタンおよびスルホランよりも多くの群から選択される少なくとも一種を添加した混合溶媒であることが好ましい。また、電解液の溶質は特に限定されるものではなく、この種の電気二重層キャパシタに使用するものとして知られているものを採用することができる。アルカリ金属、テトラアルキルアンモニウム、テトラアルキルホスホニウム、N-メチルエチルビロリジニウムなどの六フッ化リン酸塩、四フッ化ホウ酸塩、過塩素酸塩またはトリフルオロアルキル(好ましくはメチル)スルホン酸塩などが使用される。なかでも溶浴に対する溶解度、溶液のイオン伝導度、電気化学的安定性などの面からテトラアルキルアンモニウムの六フッ化リン酸塩、四フッ化ホウ酸塩は好ましい溶質である。電解液中におけるこれらの溶質の濃度は、0. 1~1mol/l/1、特に0. 6~0. 7mol/l/1が好ましい。

10012

【実施例】次に本発明の具体的な実施例について述べる。

【実施例1】直径10μmのフェノール系活性炭織維（比表面積2000m²/g）から構成される活性炭織維布（目付量140g/m²）の片面に、プラズマ浴射法により厚さ100μmのアルミニウム層を形成し、これを直径11mmのディスクに打ち抜いた。このディスク2枚をそれらの活性炭織維層を対向させ、セパレータを介して重ね合わせてコイン型ケースにハウジングした。エチルソイパンチルスルホンにてトラエチアルアンモニウムテトララフオロボレートを0.65mol/Lに溶解した電解液を活性炭織維およびセパレータに含浸した。図1は上記のように構成した電気二重層キャパシタを示す。2、4は活性炭織維からなる分極性電極、1、3は分極性電極2、4の片面に溶射したアルミニウム層からなる集電体であり、これらは金属ケース6に収容され、ケース6の開口部は金属蓋7およびガスケット8により密閉されている。

【0013】《実施例2》電解液の溶媒としてエチルセカーブチルスルホンを用いた他は実施例1と同様の手順を経て、

《実施例3》電解液の溶媒としてエチルイソブチルスルホンを用いた例は実施例1と同様のキャパシタを構成した。

六

【0014】《実施例4》電解液の溶媒としてエチルイソプロピルスルホンを用いた他は実施例1と同様のキャパシタを構成した。

《実施例5》電解液の溶媒として2-メチルスルホランを用いた他は実施例1と同様のキャパシタを構成した。

《実施例6》エチルイソペンチルスルホンとプロピレンカーボネートを体積比3:1の割合で混合した溶液を調製し、これに0.65mol/1の4フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムを溶解させ電解浴とした。電解浴の他は実施例1と同様のキヤパシタを構成した。

【0015】《実施例7》エチル-sec-ブチルスルホンとプロピレンカーボネートを体積比3:1の割合で混合した溶液を調製し、これに0.65mol/lの4フッ化ホウ酸テトラエチルアモンニウムを溶解させ電解液とした。この他は実施例1と同様のキャパシタを構成した。

《実施例8》エチルイソブチルスルホンとプロピレンカーボネートを体積比3：1の割合で混合した溶液を調製し、これに0.65mol/lの4フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムを溶解させ電解液とした。この他は実施例1と同様のキャパシタを構成した。

【0016】《実施例9》エチルイソプロピルスルホンとプロピレングリコールネートを体積比3：1の割合で混合した溶液を調製し、これに0.65mol/lの4フッ化ホウ酸テトラチルアモニウムを溶解させ重解夜とした。この他の実施例1と同様のキャパシタを構成した。

《実施例10》2-メチルスルホランとプロピレンカーボネートを体積比3:1の割合で混合した溶剤を調製し、これに0.65mol/lの4フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムを溶解させ電解液とした。この他の実施例1と同様のキャパシタを構成した。

【0017】『実施例11』 $1\text{cm} \times 5\text{cm}$ の大きさのアルミニウム製集電体の両面に、活性炭粉末、ポリテトラフルオロエチレンおよびアセチレンブラックを混合物のペーストを塗布して形成した一対の分極性電極をセパレータを介して巻き状に捲回し、図2に示すような構成の電気二重層キャパシタを作製した。電解液には、エチルベンゼンチルスルホンに 0.65mol/l の4フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムを溶解させた溶液を用いた。図2において、1、1'は集電体、12、14は集電体11、13の表面に塗着した活性炭を主とする分極性電極であり、これらはセパレータ15を介して巻き状に捲回されてアルミ製ケース16に収容されている。ケース16の開口部はゴム製封板17により密閉されている。18、19は分極性電極12、14のリードである。

【0018】《実施例12》電解液の溶媒としてエチルセコーブチルスルホンを用いた他は実施例11と同様

様のキャパシタを構成した。

《実施例13》電解液の溶媒としてエチルインソブチルスルホンを用いた他は実施例11と同様のキャパシタを構成した。

【0019】《実施例14》電解液の溶媒としてエチルイソプロピルスルホンを用いた他は実施例11と同様のキャパシタを構成した。
『電解液15』を含む溶媒と、アセトニトリルを用

《実施例15》電解液の溶媒として2-メチルスルホラン用いた他は実施例11と同様のキャパシタを構成した。
【比較例】《比較例1》重合剤としてアプロビン、カーボ

【0020】《比較例1》電解液としてプロピレンカーボネートを用いた他は実施例1と同様のキャパシタを構

成した。

《比較例2》電解液としてアーブチロラクトンを用いた
他は実施例1と同様のキャパシタを構成した。

《比較例3》電解浴としてプロピレンカーボネートを用いた他は実施例1-1と同様のキャパシタを構成した。

【0021】上記の各キャパシタについて、初期の容量と抵抗、および2.8V、3.0V、または3.3Vを印加して70℃において1000時間経過後の容量変化率を調べた。その結果を表1に示す。

【0022】

【卷1】

〔0023〕

【発明の効果】以上のように本発明によれば、電解液の耐圧が高く、高耐圧・高容量で小型の電気二重層キヤパシタを得ることができる。セルの荷電圧を高くできることから、単位体積当たりのエネルギー密度を周期的に高くすることができ、3Vの1Cを装着した機器に単セルで対応でき、高電圧用途に対しても直列接続するセル数を少なくすることができるので、充放電の長期信頼性も高くなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の電気二重層キャパシタの構

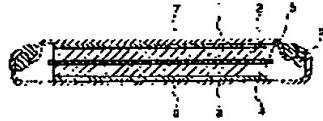
成を示す縦断面図である。

【図2】本発明の他の実施例の電気二重層キャパシタの構成を示す要部を切り欠いた斜視図である。

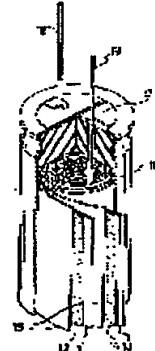
【符号の説明】

- 1、3、11、13 集電体
 - 2、4、12、14 分極性電極
 - 5、15 セパレータ
 - 6、16 ケース
 - 7 金属蓋
 - 8、18 ガスケット
 - 18、19 リード

【図1】



【図2】



フロントページの続き

②発明者 池田 正樹
大阪府門真市大字門真山番地 松下電器
産業株式会社内

②発明者 吉田 昭彦
大阪府門真市大字門真山番地 松下電器
産業株式会社内